

SEPARAÇÃO DE EMULSÃO BIODIESEL/GLICEROL POR MICROONDAS

Iremar Vidal ¹

Fernanda Freitas ²

Leticia Machado ³

Matheus Nascimento ⁴

Michael Douglas ⁵

Samuel Atanázio ⁶

Engenharia de Petróleo



ISSN IMPRESSO 1980-1777

ISSN ELETRÔNICO 2316-3135

RESUMO

O biodiesel pode ser obtido a partir de óleos e gorduras provenientes de oleaginosas, como soja, mamona, dendê, girassol ou até óleos vegetais já utilizados, provenientes de restaurantes, hotéis, indústrias, residências e gordura animal. Para utilizar óleo vegetal em um motor comum do tipo ciclo diesel, sem a necessidade de adaptações no motor, é preciso submeter este óleo a uma reação química chamada de transesterificação. O biodiesel sendo um combustível produzido por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal com alcoóis de cadeia curta, como metanol ou etanol, desse modo pode-se reduzir a viscosidade do óleo a valores próximos ao do diesel convencional. O éster assim obtido chama-se biodiesel. Este método de transesterificação consiste numa reação química de óleos vegetais ou de gorduras animais com um álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador. O processo de formação do biodiesel gera emulsão entre o biodiesel e o glicerol. Desse processo se extrai a glicerina, empregada para a fabricação de sabonetes e outros cosméticos. A utilização da irradiação de micro-ondas é uma sugestão como método de separação desta emulsão e também acelera significativamente a reação de transesterificação e, como consequência, é possível obter elevados rendimentos de produtos em um curto período de tempo. Este método pode ser considerado como uma alternativa interessante e viável uma vez que, também, melhora a qualidade da separação, minimizando a glicerina livre, consumindo menos energia.

PALAVRAS-CHAVE

Biodiesel. Transesterificação. Micro-ondas. Emulsão.

ABSTRACT

Biodiesel can be obtained from oils and fats from oilseeds such as soybean, castor, palm, sunflower or even vegetable oil already used, originating in restaurants, hotels, industries, homes and animal fat. To use a common vegetable oil in diesel engine of the type without adjustments in the engine oil that is necessary to undergo a chemical reaction called transesterification. Biodiesel is a fuel produced by transesterification of vegetable oils or animal fats with short-chain alcohols, such as methanol or ethanol, thus can reduce the oil viscosity to values close to the conventional diesel. The ester thus obtained is called biodiesel. This transesterification method is a chemical reaction of vegetable oils or animal fats with alcohol (methanol or ethanol) in the presence of a catalyst. Biodiesel emulsion formation process generates between the biodiesel and glycerol. This process is extracted glycerine, employed for the manufacture of soaps and cosmetics. The use of microwave irradiation is a suggestion of this emulsion separation method, and also significantly accelerates the transesterification reaction, and as a result, it is possible to obtain higher product yields in a short period of time. This method can be considered as an interesting and viable alternative since it also improves the quality of the separation minimizing the free glycerin, consuming less energy.

KEYWORDS

Biodiesel. Transesterification. Microwaves. Emulsion.

1 INTRODUÇÃO

A biomassa vem sendo estudada cada vez mais para ser utilizada como forma de energia renovável, no intuito de substituir o combustível fóssil, que por sua vez traz maiores danos ao meio ambiente. Assim, o biodiesel, como um biocombustível, vem sendo bastante promissor no mundo inteiro por projetos tanto ambientais quanto sociais e econômicos.

O biodiesel é biodegradável e oriundo de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais, gorduras residuais. Segundo Streitwieser (1992), os óleos vegetais são constituídos, predominantemente, de substâncias conhecidas como triglicerídeos (também chamadas de triacilgliceróis ou triacilglicerídeos), que são ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol. São exemplos de óleos essenciais: o óleo de pinho, o óleo da casca de laranja, o óleo de andiroba, o óleo de marmeleiro, o óleo da casca da castanha de caju (lcc) e outros.

As gorduras e óleos de animais são semelhantes, nas suas estruturas químicas aos óleos vegetais, sendo diferenciados na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos combinados com o glicerol; assim, podem ser transformados em biodiesel: sebo bo-

vino, óleo de peixe, óleo de mocotó, banha de porco, entre outras. E as gorduras residuais são resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais. Todas essas matérias-primas são compostas por triacilglicerídeos, proveniente de fontes de lipídios renováveis. Logo, podem ser usados puros ou em mistura com o diesel.

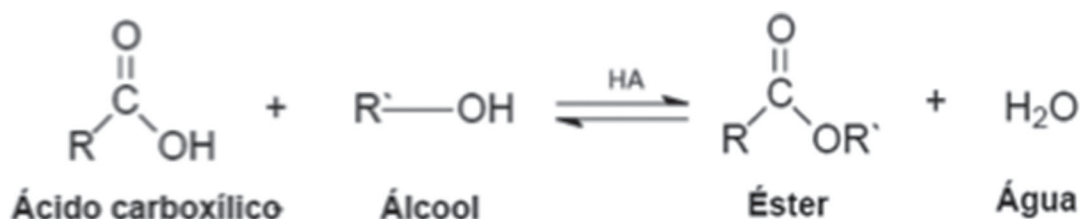
Na formação do biodiesel ocorre o problema de formação de emulsões. No seu processo de formação é usado o glicerol o qual acaba se emulsionando ao éster formado, neste caso o biodiesel. O nosso objetivo é estudar um pouco mais este tipo de emulsão, mostrando possíveis métodos de separação, principalmente o método de separação por microondas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O biodiesel é um éster proveniente de um ácido carboxílico, reagindo com um álcool, conhecido na química orgânica como processo de esterificação. Neste caso, o biodiesel ele pode ser proveniente pelo processo, também, de transesterificação e craqueamento.

2.1 PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO

É uma reação reversível (Figura 1). O radical do ácido carboxílico pode ser formado por ácidos graxos, que por sua vez possuem uma longa cadeia carbônica.



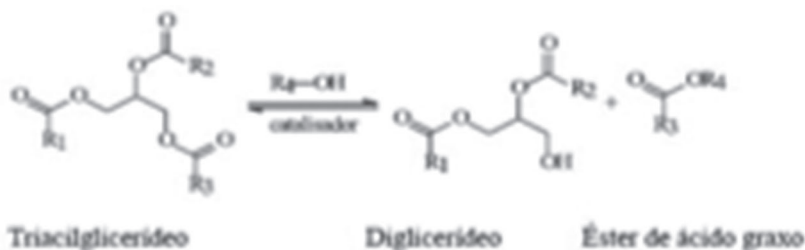
Fonte: <http://www.brasilecola.com/quimica/reacoes-esterificacao.htm>

2.2 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

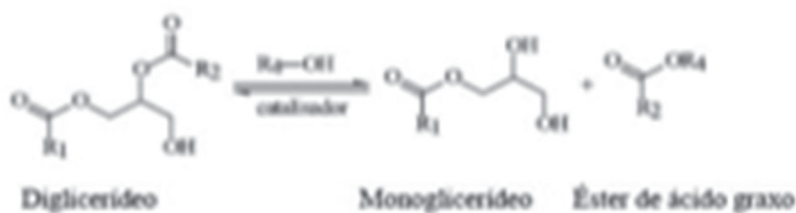
Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro por meio da troca do resíduo alcoila (SCHUCHARDT, 1998; VOLLHARDT, 2004).

Figura 2 – Mecanismo em Etapas da Reação de Transesterificação.

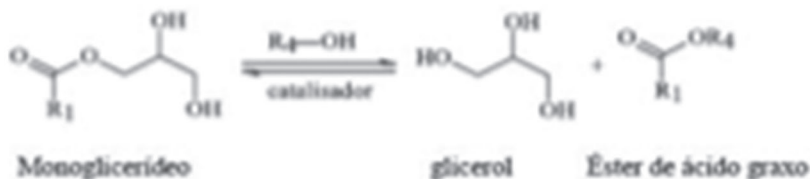
1ª Etapa:



2ª Etapa:



3ª Etapa:



Fonte: SUAREZ et al, 2007.

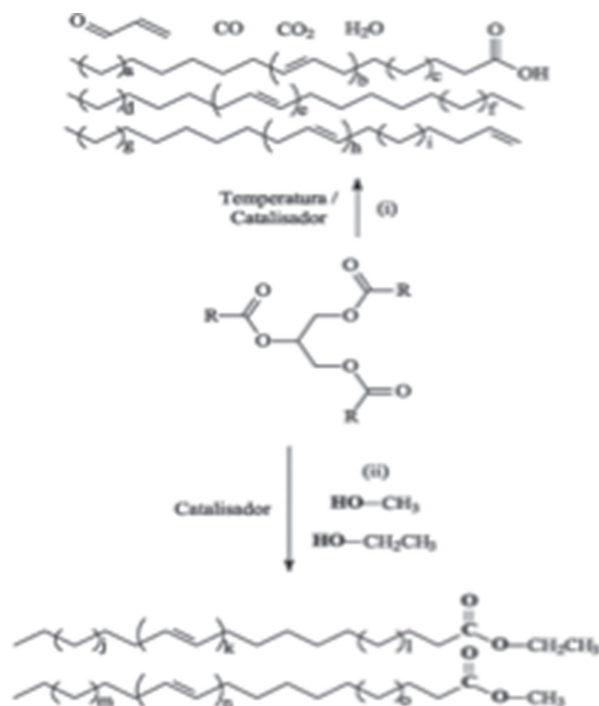
Fonte: <http://www.brasilecola.com/quimica/reacoes-esterificacao.htm>

Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage como um álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. O processo geral é uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários (VOLLHARDT, 2004).

2.3 PROCESSO DE CRAQUEAMENTO

O craqueamento térmico ou pirólise é a conversão de uma substância em outra por meio do uso de calor, isto é, pelo aquecimento da substância, na ausência de ar ou oxigênio, a temperaturas superiores a 450 graus centígrados. Em algumas situações, esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores. Os produtos finais são similares quimicamente ao óleo diesel.

Figura 3 – Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento e (ii) transesterificação. Note que as equações não estão balanceadas



Fonte: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300028

2.4 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO BIODIESEL

Segundo a literatura, (WANG et al., 2000; OLIVEIRA e COSTA, 2002; BIODIVERSIDADE, 2004; Tecbio, 2004; GERPEN, 2005), o biodiesel aponta algumas vantagens e desvantagens. São elas:

2.4.1 Vantagens

Ausência de enxofre e compostos aromáticos. Desta forma, nos proporcionam uma combustão limpa, e sem a formação de SO₂ (gás que provoca a chuva ácida), e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);

Tem número de cetano elevado (superior a 50) e consequentemente, elevado poder de autoignição e combustão. E, este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel;

Possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, favorecendo uma combustão mais completa, eficiente, além de expelir menos resíduos para a atmosfera;

Possui maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando uma maior segurança;

Apresenta expressiva melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior longevidade do mesmo e seus entornos;

É biodegradável, e não tóxico.

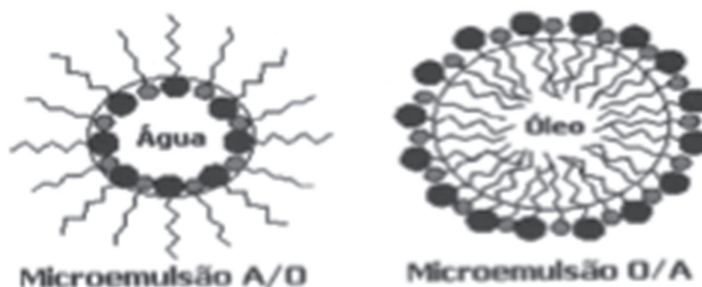
2.4.2 Desvantagens

O biodiesel possui um menor poder calorífico. Todavia, esta desvantagem é bastante pequena em torno de 5% em relação ao diesel convencional; Cristalização em baixas temperaturas: Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema. Como por exemplo, o uso de aditivo ou de mistura biodiesel/diesel mineral, dentre outros.

2.5. EMULSÕES

Emulsões são formadas a partir da mistura de duas substâncias imiscíveis, acarretando numa mistura estável. As emulsões mais comuns são de água/óleo e óleo/água. Uma tensão superficial baixa, um filme interfacial mecanicamente forte e elástico, uma repulsão das duplas camadas elétricas, um volume pequeno da fase dispersa, gotículas pequenas e viscosidade alta são alguns fatores que favorecem na estabilidade de emulsões. As emulsões podem ser pastosas ou líquidas, dependendo da fase dispersa no sistema.

Figura 4 – Estrutura das microemulsões



Fonte: <http://engenhariadealimentosufc.blogspot.com.br/2012/06/emulsoes-e-espumas-quem-e-quem.html>

3 EMULSÃO BIODIESEL/GLICEROL

No processo de produção do biodiesel ocorre a formação de emulsão do biodiesel com glicerol. Nesse caso, trata-se uma emulsão óleo/álcool. Esta emulsão apresenta uma interação maior, se comparada à emulsão água/óleo ou óleo/água, devido à semelhança de polaridade entre o óleo, que é apolar, e o álcool, que tem parte de sua estrutura polar (-OH) e a outra apolar (hidrocarbonetos). Essa parte apolar, que apresenta a cadeia carbônica, é semelhante ao óleo e que interage com ela.

A emulsão biodiesel+glicerol oriunda do processo de transesterificação torna o processo muito mais complexo. Uma das soluções simples para contornar este problema é a adição de glicerol externo ao saco reacional, no final da reação, o que promove a separação do restante do glicerol formado por efeito de quebra da emulsão. Este procedimento, porém, acarreta em uma etapa a mais no processo produtivo.

A adição de metanol ao etanol permite que a separação do glicerol ocorra de maneira espontânea, sem a necessidade de adicionar glicerol extra no processo, quando se utiliza a rota etílica de transesterificação. Este é um processo realizado com um blend 50% metanol e 50% etanol.

4 SEPARAÇÃO DE EMULSÃO BIODIESEL/GLICEROL POR MICROONDAS

O efeito que as micro-ondas ocasionam é baseado na reorganização das cargas das moléculas polares (polarização) e dos íons livres de materiais dielétricos, induzida pelo campo elétrico das radiações. Especificamente, a presença de um campo elétrico promove o alinhamento das cargas livres e dos dipolos na direção do campo. Este deslocamento é, também, influenciado pela agitação térmica do sistema e pelas interações intermoleculares das cargas com as moléculas próximas, as quais se opõem à movimentação destas cargas.

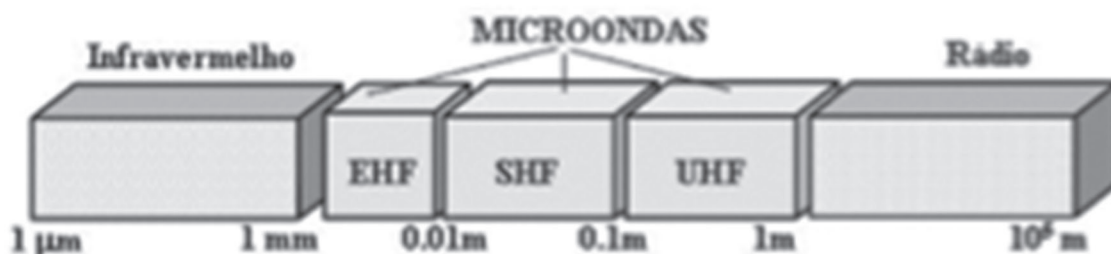
O atrito entre as cargas em movimento e as moléculas resulta na liberação de energia na forma de calor e o consequente aumento da temperatura do sistema. Este tipo de efeito é chamado de aquecimento dielétrico (MEREDITH, 1988; THUÉRY, 1989; BARBOZA, 2001). Os mecanismos que favorecem a desestabilização de emulsões água em óleo, via micro-ondas, são resultantes da interação das micro-ondas com os componentes polares e os íons encontrados nas fases dispersa e contínua.

A composição de cada material e o seu estado físico (líquido ou sólido) determinam o tipo de deslocamento das cargas, assim como sua capacidade em transformar a energia das micro-ondas em calor. Para materiais constituídos de moléculas polarizáveis, os dipolos se alinham na direção do campo elétrico, quando este se encontra ativo e se deslocam de forma aleatória quando o campo se anula. A variação cíclica

desta orientação promove o movimento rotacional dos dipolos como resultado da ação do campo elétrico e das forças de interação entre as moléculas (MEREDITH, 1988; THUÉRY, 1989; BARBOZA, 2001).

Durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o seio do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura (BERLAN, 1995; THUÉRY, 1989; (KU, 2002).

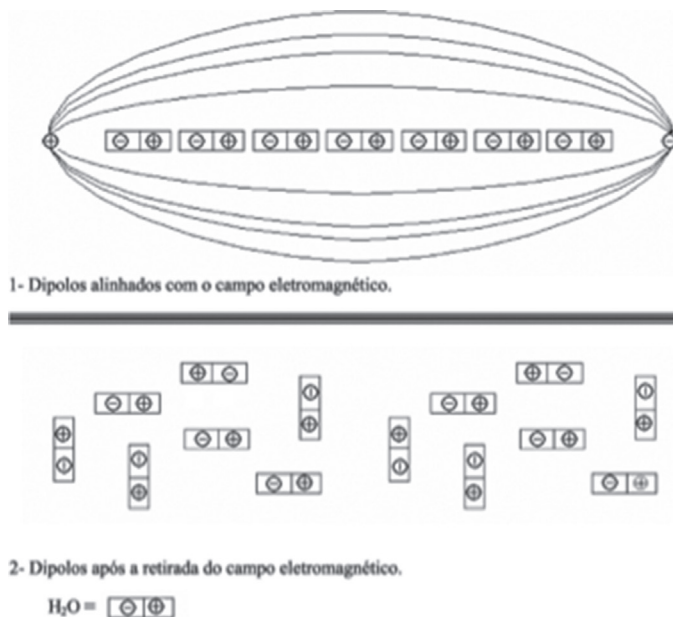
Figura 5 – Micro-ondas no espectro eletromagnético



Fonte: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000600046

A coalescência entre as gotas de água é promovida pela ação de um campo elétrico.

Figura 6 – Moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico



Fonte: <http://projetomicroondas.pbworks.com/w/page/19281042/MICROONDAS>

Método para aumento de velocidade de separação entre biodiesel e glicerol, utilizando micro-ondas, sendo que a presente invenção refere-se a um método para aumentar a velocidade de separação entre biodiesel e glicerol com a utilização de um ou mais emissores de microondas inserido durante o processo. Este emissor de micro-ondas consiste em uma unidade de potência e suas respectivas válvulas a fim de que realize o aquecimento e acentue a polarização do glicerol de modo a acelerar a separação de fases.

O presente método é caracterizado por um aumento de até 90% na velocidade de separação física entre biodiesel e glicerol, produzidos via transesterificação metílica e/ou etílica e/ou outras rotas tecnológicas com outros álcoois, sendo que a diminuição deste tempo é função da potência do emissor de micro-ondas e esta potência é dimensionada de acordo com a quantidade de biodiesel que se deseja separar. De acordo com uma característica adicional da invenção, o método toma-se inovador no sentido que além de aumentar a velocidade de separação entre biodiesel e glicerol, produzidos via transesterificação metílica e/ou etílica e/ou outras rotas tecnológicas com outros álcoois, também, melhora a qualidade da separação, minimizando a glicerina livre.

O projeto desenvolveu-se em cima dos processos de esterificação e transesterificação para obtenção do biodiesel. A síntese acontece entre a reação do ácido carboxílico e um álcool, nesse caso alcoóis de cadeia pequena (metanol e etanol). Assim, na transesterificação ocorre a formação de ésteres a partir de outros ésteres de cadeias maiores e com a presença de alcoóis de cadeia pequena.

A presença do glicerol no processo de formação do biodiesel faz com que o processo de obtenção dele se torne um pouco mais longo e mais caro. A presença da glicerina ocasiona uma possível formação de emulsão com o biodiesel. Micelas são formadas nas moléculas de óleo do biodiesel, que por sua vez não são solúveis em água.

O propanotriol, como qualquer álcool, tem em sua estrutura uma parte de sua molécula polar, que é a parte da hidroxila que melhor se assemelha à água, e outra parte apolar, que é a parte da cadeia carbônica da molécula que se assemelha as características do óleo (biodiesel). Mesmo o álcool sendo uma molécula tanto polar, quanto apolar, nesse caso a emulsão óleo/álcool pode se comportar como uma emulsão água/óleo. O álcool utilizado no processo é de cadeia pequena, portanto sua pequena interação com a grande molécula de éster torna-se desprezível e as ligações de hidrogênio possuem interações mais fortes do que as ligações dipolo-permanente e dipolo-induzido. Acarretando numa mistura de substâncias imiscíveis com um sistema heterogêneo de duas fases.

Existem vários métodos de separação de emulsão, como separação gravitacional, eletrostática, térmica, química (desemulsificantes) entre outros. Um novo método está

sendo estudado e inserido nesse contexto por meio do uso de micro-ondas. A irradiação por micro-ondas representa uma alternativa promissora para o aumento da seletividade e eficiência das operações. Isto se deve ao fato da irradiação por micro-ondas permitir aquecimento rápido e seletivo de materiais, além de possibilitar processos limpos.

O aquecimento de misturas, empregando micro-ondas está fundamentado na interação da matéria com o campo elétrico da irradiação incidente, originando a movimentação de íons e de dipolos induzidos ou permanentes das moléculas, movimentação esta que geralmente produz calor. O uso de micro-ondas é um bom método para separação da emulsão de biodiesel/glicerol produzidos por meio da transesterificação metílica ou etílica, pois minimiza a glicerina livre, além da otimização dos resultados de acordo com a velocidade de separação.

O rápido aumento do diâmetro das gotas durante a coalescência resulta na completa separação das fases envolvidas na emulsão após tempos de irradiação. De acordo com a Lei de Stokes, dada a seguinte fórmula:

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 g(\rho_p - \rho_f)}{\eta}$$

Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Lei_de_Stokes

Com o agito das moléculas pelo micro-ondas essas moléculas aumentam de tamanho, aumenta a coalescência entre elas, conseqüentemente o aumento do diâmetro da gota e a velocidade de sedimentação dessas gotas.

5 CONCLUSÃO

De acordo com o trabalho desenvolvido, pôde-se concluir que o Biodiesel é um combustível muito importante para nossa sociedade, já que pode ser utilizado na forma pura ou misturado ao diesel de petróleo. Além da utilização, foi possível conhecer, também, sua formação, produção, suas vantagens e desvantagens.

Entendemos que, a transesterificação é atualmente o método mais empregado na produção de biodiesel. Esta reação é sensível à presença de água e ácidos graxos livres. A água pode hidrolisar os triglicerídeos em diglicerídeos e formar mais ácidos graxos livres. Esses compostos, por sua vez, reagem com o catalisador formando sabões. A presença de sabão no biodiesel aumenta a viscosidade, forma géis e estabiliza a emulsão de biodiesel/glicerol, dificultando a etapa de separação e purificação da glicerina e do biodiesel ao final do processo.

E por fim, viu-se que durante a sua formação o processo não é tão simples como se pensava. Durante o processo ocorre uma formação de emulsão entre o

biodiesel e o glicerol. A pesquisa, também, mostrou que é possível fazer a separação desta emulsão por micro-ondas. Este emissor de micro-ondas tem por objetivo efetuar o aquecimento de forma a apressar a separação das substâncias.

Um novo método e uma nova tecnologia que vem sendo cada vez mais estudada em separações água/óleo de grande interesse, principalmente no campo de petróleo.

Apesar do conhecimento acumulado ao longo do último século sobre fundamentos e princípios eletromagnéticos envolvidos, o uso das micro-ondas para fins tecnológicos encontra-se ainda no estágio inicial de desenvolvimento. Em particular, a falta de empresas especializadas na elaboração de equipamentos adequados para irradiação de micro-ondas para aplicações industriais vem constituindo um importante obstáculo para o avanço da área.

REFERÊNCIAS

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. X.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M.C. F.; SABADINI, E. **Quim. Nova**, 24, 901, 2001.

BATISTA, Thaís Neder; MAYNART, Marlon C.; SUFFREDINI, Hugo B. Separação eficiente de glicerol e biodiesel utilizando-se blends de metanol e etanol. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T0762-1.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2013.

BERLAN, J.; **Radiat. Phys. Chem.**, 45, 581, 1995.

BIODIVERSIDADE, Informativo on line. Disponível em: <<http://www.biodiversidade.com>>. Acesso em: 20 out. 2004.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, 86:1097-1107, 2005.

KU, H. S.; SIORES, E.; TAUBE, A.; BALL, J. A. R. **Comput. Ind. Eng.**, 42, 281, 2002.

MANOEL NETO. Biodiesel feito por craqueamento térmico. Disponível em: <<http://brasilbio.blogspot.com.br/2007/01/biodiesel-feito-por-craqueamento-trmico.html>>. Acesso em: 10 maio 2013.

MARTINS, Emanuel Lopes; Eliseu Waterloo, STORCK. **Método para aumento de velocidade de separação entre biodiesel e glicerol utilizando microondas**. Disponível em: <<http://www.patentesonline.com.br/m-todo-para-aumento-de-velocidade-de-separao-entre-biodiesel-e-glicerol-utilizando-270659.html>>. Acesso em: 10 maio 2013.

MEREDITH, R.; **Engineer's Handbook of Industrial Microwave Heating**, The Institution of Electrical Engineers: Herts, 1988.

MICROONDAS. Disponível em: <<http://projetomicroondas.pbworks.com/w/page/19281042/MICROONDAS>>. Acesso em: 10 maio 2013.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentado. **IX CBE**. Rio de Janeiro, 4:17-72, 2002.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: A Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, 9:199-210, 1988.

STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C. H.; KOSOWER, E. M. **Introduction to Organic Chemistry**, 4th ed., Macmillan: New York, 1992.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Química Nova**, 30(3):667-676, 2007.

TECBIO. Disponível em: <<http://www.tecbio.com.br/BiodieselnoBrasil>>. Acesso em: 20 out. 2004.

THUÉRY, J.; **Les microondes et leurs effets sur la matière**, Lavoisier: Paris, 1989.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**, Bookman: Porto Alegre, 2004.

WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environ. Sci. Technol.*, 34:933-939, 2000.

Data do recebimento: 18 de junho de 2014

Data da avaliação: 5 de Janeiro de 2015

Data de aceite: 15 de Janeiro de 2015

1 Graduando em Engenharia de Petróleo – UNIVERSIDADE TIRADENTES.

E-mail: jardelengenharia@gmail.com

2 Graduando em Engenharia de Petróleo – UNIVERSIDADE TIRADENTES.

E-mail: jardelengenharia@gmail.com

3 Graduando em Engenharia de Petróleo – UNIVERSIDADE TIRADENTES.

E-mail: leticia_cm@hotmail.com.br

4 Graduando em Engenharia de Petróleo – UNIVERSIDADE TIRADENTES.

E-mail: jardelengenharia@gmail.com

5 Graduando em Engenharia de Petróleo – UNIVERSIDADE TIRADENTES.

E-mail: jardelengenharia@gmail.com

6 Graduando em Engenharia de Petróleo – UNIVERSIDADE TIRADENTES.

E-mail: jardelengenharia@gmail.com